

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-283820

(43)Date of publication of application : 12.10.2001

(51)Int.Cl.

H01M 2/16
 C08J 7/00
 H01M 10/30
 // C08L101:00

(21)Application number : 2000-136485

(71)Applicant : FURUKAWA BATTERY CO LTD:THE

(22)Date of filing : 30.03.2000

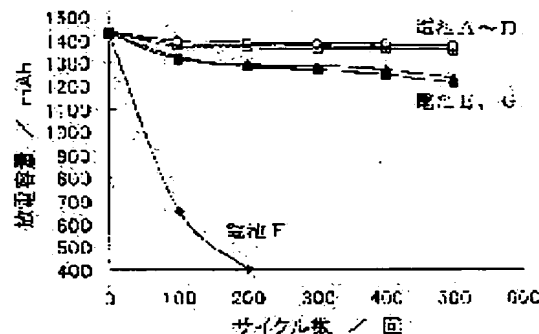
(72)Inventor : ABE HIDETOSHI

(54) SURFACE MODIFYING METHOD OF SYNTHETIC RESIN AND SEPARATOR FOR BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To improve affinity by modifying the surface of synthetic resin.

SOLUTION: Synthetic resin, through reduction treatment after oxidization, can be reformed to be furnished with high affinity. Further, the separator for a battery made from this treated synthetic resin can also improve capacity retainability and cycle life characteristics.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-283820

(P2001-283820A)

(43) 公開日 平成13年10月12日 (2001. 10. 12)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テマコード* (参考)

H 0 1 M 2/16

H 0 1 M 2/16

P 4 F 0 7 3

C 0 8 J 7/00

C E S

C 0 8 J 7/00

C E S A 5 H 0 2 1

3 0 4

3 0 4 5 H 0 2 8

H 0 1 M 10/30

H 0 1 M 10/30

Z

// C 0 8 L 101:00

C 0 8 L 101:00

審査請求 未請求 請求項の数3 書面 (全 5 頁)

(21) 出願番号

特願2000-136485 (P2000-136485)

(22) 出願日

平成12年3月30日 (2000. 3. 30)

(71) 出願人 000005382

古河電池株式会社

神奈川県横浜市保土ケ谷区星川2丁目4番

1号

(72) 発明者 阿部 英俊

福島県いわき市常磐下船尾町杭出作23-6

古河電池株式会社いわき事業所内

Fターム (参考) 4F073 AA01 AA31 AA32 BA06 BB01

CA45 DA01 EA71

5H021 BB09 BB15 CC02 EE02 EE04

5H028 AA05 BB10 BB15 EE01 EE05

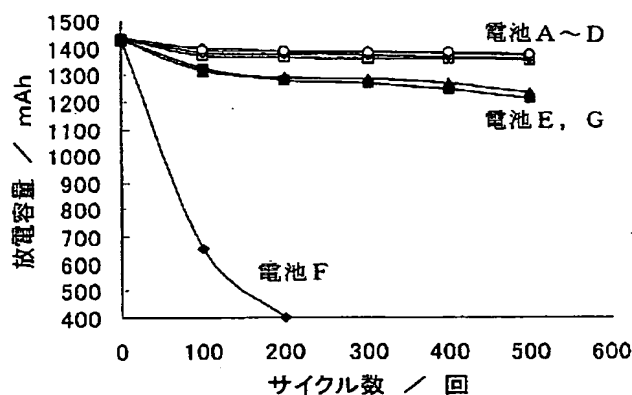
EE06

(54) 【発明の名称】 合成樹脂の表面改質法および電池用セパレータ

(57) 【要約】

【課題】 合成樹脂の表面を改質して親水性を向上すること。

【解決手段】 合成樹脂を酸化処理した後、これを還元処理することで、表面改質し得、高い親水性を付与できる。また、この処理した合成樹脂からなる電池用セパレータは容量維持率やサイクル寿命特性を向上し得る。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 合成樹脂を酸化処理した後、還元剤により還元処理を行うことを特徴とする合成樹脂の表面改質法。

【請求項2】 酸化処理した後、還元剤の存在下で紫外線照射による光還元反応を行うことを特徴とする請求項1記載の合成樹脂の表面改質法。

【請求項3】 合成樹脂を酸化処理後、還元剤により還元処理を行うか、または、還元剤の存在下で紫外線照射による光還元反応を行った表面改質された合成樹脂を用いてなる電池用セパレータ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、合成樹脂の表面改質法および改質された合成樹脂を用いた電池用のセパレータに関するものである。

【0002】

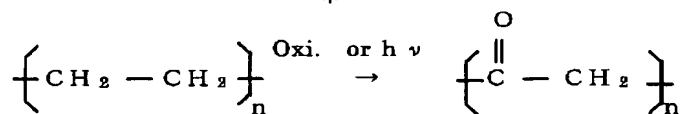
【従来の技術】例えばポリエチレン等のポリオレフィンからなる合成樹脂繊維を織布または不織布として蓄電池のセパレータに使用した場合は、水との濡れ性が悪く、従って蓄電池に使用される電解液との濡れが悪く、結果、蓄電池の内部抵抗を高める等により、蓄電池の初期容量が出難い等の問題があった。この問題を解決するために、これら合成樹脂繊維からなるセパレータを濃硫酸に浸漬する等してスルホン化処理したものや、界面活性剤を塗布したものが提案され使用されている。このものは電解液との濡れが良く、親水性が付与されセパレータとして好ましいものである。

【0003】

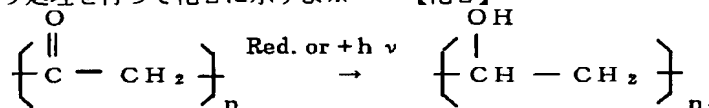
【発明が解決しようとする課題】しかしながら、このセパレータは長期の使用に対してはやがて親水性が低下する等し、結果蓄電池寿命の向上が図れない等の問題がある。

【0004】

*



【0007】酸化剤水溶液で処理したものは、水洗、乾燥後、期待酸化剤で処理したものは酸化剤を出来るだけ除去した後に、還元剤により処理を行って化2に示すよ※



【0009】この時、還元剤の強さに留意しなければならず、強すぎると炭化水素に戻ってしまい撥水化し、弱すぎると十分な親水性が得られない。還元剤としてはホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、イソプロパノール、アスコルビン酸等の有機還元剤や、演歌第一スズ等

* 【課題を解決するための手段】本発明は、より寿命の長い蓄電池を得るべくなされたもので、合成樹脂を酸化処理した後、還元剤による還元処理をし、或いは、還元剤の存在下において、紫外線照射による光還元反応を行うことにより、これを蓄電池用セパレータとして用いたものである。更には、この様な処理をされた合成樹脂は、親水性が改善され保水率が向上し、以って帯電防止効果の向上期待し得るものであることを見出したものである。

【0005】

【発明の実施の形態】本発明の実施の形態を説明すると、合成樹脂を酸化処理した後、水洗、乾燥して酸化剤を除去後、還元剤による処理を行うものである。この処理により、例えばポリエチレンを例にすると、酸化剤または酸素存在下の紫外線照射、プラズマ、グロー放電等により直接的または発生するオゾンの活性酸素によって、化1に示すように、分子中に水素が引き抜かれてカルボニル基が生成する反応機構が推定される。この時、少量のアルコール性水酸基と末端基にはカルボキシル基が導入されることもある。これらは親水基であるが量が少ないので十分な親水性を付与するまでには至らない。また処理条件を過酷にすると、ある程度は親水性が向上するが、主鎖の切断も同時に起こり機械的強度が減少する。酸化処理は適度に制御することが必要である。酸化処理には、酸化剤として重クロム酸カリウム、過マンガン酸カリウム、濃硫酸、硝酸、過酸化物等の水溶液やオゾン、発煙硫酸、フッ素ガス、塩素ガス等の気体を使用して処理することができる。また、酸化雰囲気中で紫外線、プラズマ、グロー放電、放射線により酸化処理することもできる。反応を均一に行わせるためには少量の界面活性剤を添加しても良い。

【0006】

【化1】

※うにアルコール性水酸基を分子中に導入する。

【0008】

【化2】

の無機還元剤が使用できる。また、この時に紫外線を照射すると光還元反応を起こすので、反応が円滑に進行する。紫外線の波長としてはカルボニル化合物の最低励起一重項(S₁)状態にするために、n→π*吸収帯である300nm以上を使用すれば、不必要な分解反応等を

抑制できるので望ましい

【0010】以上のように、処理は主鎖の切断なしに結合したアルコール性水酸基を多数存在させるために、強度低下が少なく、良好な親水性が得られる。

【0011】親水性は第1の酸化処理条件によって調整でき、目的に応じて条件を設定する。また、ポリエチレンだけでなく、基本的に $-CH_2-$ または、および $>C=O$ を持つ分子全てに適応可能である。

【0012】また形状についても不織布や織布の他、フィルムや板状および塗料の樹脂塗膜についても同様に適用できる。そして、このように親水化した合成樹脂からなる織布、不織布または微多孔性フィルム等を蓄電池用セパレータとして使用する時は、長期に渡り安定した性能の電池が得られる。

【0013】

【実施例】本発明に係る合成樹脂の表面改質法について、説明する。

(実施例1) 芯がポリプロピレンでその表面をポリエチレンで鞘状に覆われている単繊維を抄紙して熱融着された不織布(目付 85 g/m^2 、厚み 0.23 mm)を良く水洗し、乾燥後、これを室温で 1 M 重クロム酸カリウム水溶液に浸漬して1時間放置して酸化処理をした。その後これを取り出し、水洗、乾燥後、 5% ホルムアルデヒド水溶液に室温で24時間浸漬して還元処理を行い、取り出して水洗、乾燥し、表面改質した合成樹脂を得た。これを不織布Aとした。

【0014】(実施例2) 実施例1で用いた熱融着された不織布を良く水洗し、乾燥後、室温で 1 M 重クロム酸カリウム水溶液に浸漬して1時間放置して酸化処理をした後、取り出して水洗、乾燥後、 5% ホルムアルデヒド水溶液に室温で浸漬し、この状態でパイレックスフィルターを装着した紫外線ランプを用いて波長 313 nm および 366 nm を主とする紫外線を30分間照射して光還元処理した後、水洗、乾燥して得たものを不織布Bとした。

【0015】(実施例3) 実施例1で用いた熱融着された不織布を良く水洗し、乾燥後、パイレックスフィルターを装着した紫外線ランプを用いて波長 254 nm の紫外線を30分間照射して酸化処理した後、 5% ホルムアルデヒド水溶液に室温で24時間浸漬して、水洗、乾燥したものを不織布Cとした。

【0016】(実施例4) 実施例1で用いた熱融着された不織布を良く水洗し、乾燥後、パイレックスフィルターを装着した紫外線ランプを用いて波長 254 nm の紫外線を30分間照射後、 5% ホルムアルデヒド水溶液に室温で浸漬し、この状態でパイレックスフィルターを装着した紫外線ランプを用いて波長 313 nm および 366 nm を主とする紫外線を30分間照射後、水洗、乾燥したものを不織布Dとした。

【0017】上記本発明に係る合成樹脂繊維不織布の表面を確認すべく、酸化処理後および還元処理後にFTIR(フーリエ変換赤外吸収スペクトル)による官能基の定性を行った。酸化剤および紫外線による酸化処理後は共に、処理前には出現しなかった 1750 cm^{-1} 付近のカルボニル基による吸収が表れ、酸化処理によってポリオレフィン分子が部分的に酸化してカルボニル基が導入されたことがわかった。また同時に 3500 cm^{-1} 付近に小さな水酸基による吸収ピークも出現した。

【0018】次いで、還元処理後はカルボニル基のピークが小さくなり、水酸基のピークが大きくなったことから、本処理によりポリオレフィン分子中に親水基であるアルコール性水酸基が導入されることが確認できた。また、簡易的に親水性を評価するために、イオン交換水への含浸を行った結果、酸化処理後も少しは水を吸収するが、還元処理後は全て速やかに水を吸収することが認められた。

【0019】尚、いずれの実施例も、不織布を酸化剤溶液や還元剤溶液に浸漬する方法を採用したが、この方法に限らず、酸化剤溶液や還元剤溶液を不織布に含浸させても処理できる。

【0020】(従来例1) 実施例1で用いた熱融着された不織布を良く水洗し、乾燥後、 110°C で濃硫酸に20分間浸漬してスルホン化した後、水洗、乾燥後のものを従来例1とした。不織布は茶色に変色した。

【0021】(従来例2) 実施例1で用いた熱融着された不織布を良く水洗し、界面活性剤を塗布して乾燥したものを従来例2とした。

【0022】(比較例1) ニッケルカドミウム蓄電池等にも使用されているナイロン製の不織布(目付 95 g/m^2 、厚み 0.22 mm)を比較例1とした。

【0023】(比較例2) 鉛蓄電池等に使用されているガラス繊維マットを準備し比較例2とした。

【0024】得られた各不織布の親水性を評価するために、吸水速度、保水率を測定した。吸水速度は水分平衡状態の各不織布を $2.5 \times 20\text{ cm}$ に裁断し、 20°C において、下端を 5 mm だけイオン交換水中に漬かるようにして、30分で毛管現象によって上昇した高さを測定した。保水率は各不織布を $15 \times 15\text{ cm}$ に裁断し、イオン交換水中に1時間浸漬後、引き上げて10分後の重量増加分を保持された水として、試料重量当たりの百分率とした。表1に測定結果を示した。

【0025】次に強度を測定するために、各不織布を $5 \times 20\text{ cm}$ に裁断し、JIS L1068に準じ、つかみ間隔 10 cm 、引張り速度 30 cm/分 として、切断した時の荷重を引張り強度とした。表1に測定結果を示した。

【0026】

【表1】

	吸水速度 (mm/30分)	保水率 (%)	引張り強度 (N)
不織布A	52	321	127.4
不織布B	65	420	117.6
不織布C	83	475	127.4
不織布D	102	483	107.8
従来例1	32	242	58.8
従来例2	30	231	137.2
比較例1	25	252	156.8
比較例2	136	450	5.9

【0027】以上のように、本発明に係る不織布AからDは、従来例1、2および比較例1に比し、大きな吸水速度と保水率を持つことがわかった。また、非常に高い親水性を持つガラス繊維から成る比較例2に匹敵する保水率を持ち、硫酸電解液に安定なポリオレフィン系樹脂であるために鉛蓄電池へも適用可能である。

【0028】スルホン化処理した比較例1の不織布の引張り強度が低いのは、処理により、分子鎖が切れたことによると思われる。

【0029】次にこれら不織布を電池のセパレータとしての性能を確認すべく、各不織布を用いて、定格容量1500mAのAAサイズのニッケル水素蓄電池を作成した。正極には、5%亜鉛と2%コバルトを固溶した水酸化ニッケルと7.5%の酸化コバルトを0.5%CMC水溶液で混練し、これを発泡ニッケル基板に充填塗布し、乾燥、プレスして得られたペースト式ニッケル極を用いた。負極には、AB₂系の水素吸蔵合金粉末とカーボンパウダーを1%CMC水溶液で混練したものをニッケルメッキした鉄の多孔シートへ充填塗布し、乾燥、プレスした水素吸蔵合金電極を用いた。これら正極と負極の間に各不織布を挟んで巻回して巻回極板群とし、ニッケル30

10*ケルメッキした鉄製の有底円筒缶に収納し、比重1.30の水酸化カリウムを主体とする電解液を注液後、蓋で缶を封口して初充電を行い、本発明の不織布AからDを用いた電池をそれぞれ電池Aから電池Dとし、従来例1、2の不織布を用いた電池を、電池E、F、比較例1の不織布を用いた電池を電池Gとした。

【0030】これらの電池を用い、自己放電およびサイクル寿命特性を評価した。自己放電試験は初期の0.2C放電容量を測定し、0.1Cで15時間の充電後、温度40℃の環境下で1ヶ月放置後に0.2C放電容量を測定し、初期の0.2C放電容量と比較し容量維持率を求めた。サイクル寿命試験は25℃の恒温槽中で、1Cの電流で充電し-ΔV検出により充電停止し、次いで1Cの電流で電池電圧が1.0Vになるまでの放電を行い、容量の変化を測定した。-ΔV検出とは電池の充電末期に発生する酸素ガスを負極が吸収することにより電池電圧が低下する現象を捉えて充電を制御する方式のことで、一般的に使用されている充電制御方式である。これらの結果を表2に示した。

【0031】

【表2】

	使用セパレータ	初期容量 (mAh)	放置後容量 (mAh)	容量維持率 (%)
電池A	不織布A	1533	1349	88
電池B	不織布B	1535	1335	87
電池C	不織布C	1536	1352	88
電池D	不織布D	1538	1369	89
電池E	従来例1	1535	1274	83
電池F	従来例2	1528	1146	75
電池G	比較例1	1530	1040	68

【0032】以上のように、本発明に係る不織布セパレータを用いた電池AからDは良好な容量維持率を示した。電池Eは、スルホン化時に低分子量の副生成物が生成し、これが電解液に溶出するために容量維持率が低くなるものと思われる。電池Fの容量維持率は更に低くなるが、これは界面活性剤が電解液中に溶出するためと思われる。更に、電池Gはもっと悪くなるが、これはナイロンが分解して窒素化合物（亜硝酸イオン、硝酸イオン）が生成し、いわゆるシャトル反応が起きたことによると推定される。

【0033】図1にサイクル寿命試験の結果を示した。図からの明らかな通り、本発明にかかる不織布セパレー

タを用いた電池AからDは良好なサイクル寿命特性を示した、これは、本発明に係る処理を施した不織布は高い親水性を長期に渡り維持しているからで、この不織布が電池のセパレータとして好ましいものであることが分かる。電池EおよびGは徐々に容量が低下した。これは充放電サイクルを繰り返すうちに、不織布の親水性が低下することにより極板間抵抗が増大して放電容量が低下すると考えられる。また、電池Fは急激な容量低下を示したが、これは界面活性剤が早期に電解液に溶出して、親水性に乏しいポリオレフィンが露出したことにより不織布が撥水化したためと考えられる。

【0034】

【発明の効果】以上の通り、本発明は、撥水性合成樹脂の吸水速度や保水率を向上し得て親水性を付与できると共に、これを電池用セパレータに用いた場合は、電池の容量維持率やサイクル寿命の向上をなし得る等の効果を*

* 奏するものである。

【図面の簡単な説明】

【図1】 サイクル寿命特性図。

【図1】

